

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

発明者	第一国の氏名	第一国の出願口	出願番号
特許庁	アメリカ合衆国	1974年10月1日第111119号	1974年10月1日第111119号
特許庁	1974年10月1日第111119号	1974年10月1日第111119号	1974年10月1日第111119号

① 日本国特許庁 公開特許公報

① 特開昭 51-61599

④ 公開日 昭51. (1976) 5.28

② 特願昭 50-118733

② 出願日 昭50. (1975) 10. 1

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6684 45
722P 4A

⑤ 日本分類

26(4)G14
13(P)G4

⑤ Int. Cl²

C08G 18/73

特許願 (特許法第38条ただし書
の規定による特許出願)
特許庁長官 殿 昭和50年10月1日

1. 発明の名称

ポリカルボジイミドの製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 4

3. 発明者

居 所 アメリカ合衆国コネチカット州チュシャー、
ドライデン ドライブ 367

氏 名 ルイス、マイクル、アルベリノ (ほか1名)

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州カラマズー、ヘンリエッタ
ストリート 301

名 称

ジ、アツパジヨン、コンパニー

(代表者)

メアリー、アール、ウエルチ

国 籍

アメリカ合衆国

5. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング331

電 話 (211) 3651 (代表)

氏 名 (6669) 弁護士 浅 村 皓 (ほか3名)

50 118733

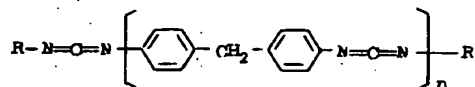
明 細 書


1. 発明の名称

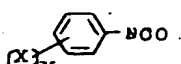
ポリカルボジイミドの製造方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 次式



(式中、n は6乃至20の平均値をもつ整数であり、R がシクロヘキシルと  とから成る群

から選ばれ、X が低級アルキル、低級アルコオキシ、及びハロゲンから成る群から選ばれ、Y が0乃至2の整数である)を有する末端化ポリカルボジイミドの製造方法において、20℃乃至150℃の範囲の温度に於て4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)と、シクロヘキシルイソシアネートと式  とから成る群から

選ばれるモノイソシアネートとを、カルボジイミ

ド形成触媒の存在下でかつ任意的に溶剤の存在下に於て反応させることを含む製造方法。

(2) モノイソシアネートが初期反応混合物中に存在しかつ4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)対モノイソシアネートの当量比がn:1であるような量で用いられる、特許請求の範囲(1)の方法。

(3) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)がカルボジイミド形成触媒と、n=6-20に相当する所要重合度が達成されるまで反応せしめられ、そしてそこでモノイソシアネートが反応混合物へ添加されて末端化ポリカルボジイミドを形成させる、特許請求の範囲(1)の方法。

(4) カルボジイミド形成触媒が1-フェニル-2-ホスホレン1-オキサイド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン1-オキサイド、1-フェニル-2-ホスホレン1-サルファイド、1-エチル-2-ホスホレン1-オキサイド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン1-オキサイド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン

1-オキサイド、及び相当する異性体3-ホスホレン類から選ばれる、特許請求の範囲(1)の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリカルボジイミド並びにその製法に関するものであり、より具体的にいえば、メチレンビス(フェニルイソシアネート)とモノイソシアネートとの組合せから誘導されるポリカルボジイミド、並びにその製法に関するものである。

カルボジイミド形成触媒の存在下でシイソシアネートを重合させかつこのイソシアネート末端のポリマーをアルコールと反応させることによつて得られるウレタン末端ポリカルボジイミドは米国特許第2,941,983号並びにJ. Organic Chemistry, 28巻, 2069頁(1963年)に記載されている。後者の文献ではまた、ポリマーがカルボジイミド結合のみを含むようイソシアネート末端ポリカルボジイミドをモノイソシアネートと反応させることによつて末端基が与えられた対応するポリカルボジイミドの製造について論じている。トルエンジイソシアネートから誘導され

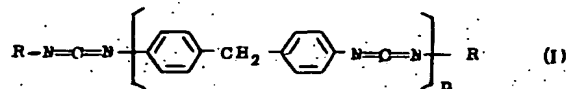
クロロフェニルイソシアネートとの反応(ジイソシアネート対モノイソシアネートのモル比=58:1)によつて末端基が付与されるこの種のポリカルボジイミドはこの具体例である。さらに、メチレンビス(フェニルイソシアネート)とp-トリルイソシアネート(ジイソシアネート対モノイソシアネートのモル比は特定されていない)とからの分子量が特定されていないポリカルボジイミドの形成が主張されているが製法詳細または性質は与えられていない。

米国特許第3,450,562号では、広い意味に於て、ジイソシアネートとモノイソシアネートとをカルボジイミド形成触媒の存在下で逐次のかまたは同時的かの何れかで反応させることによつて末端化ポリカルボジイミドを製造することが示されている。この特許の実施例では7つの末端基保有ポリカルボジイミドの製造を示している。第一のもの、ポリカルボジイミド1、はトルエンジイソシアネートとp-トリルイソシアネートとの混合物(モル比1:1)をカルボジイミド形成触媒

とともに加熱することによつて得られる。第二のもの、ポリカルボジイミド2、はメチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)をカルボジイミド形成触媒の存在下で加熱し、次いでこのイソシアネート末端ポリマーをシクロヘキシルイソシアネートと反応させることによつて得られる。ジイソシアネート対モノイソシアネートのモル比は1.5:1である。

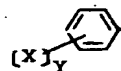
我々は今ここに、注意深く選択された割合の4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)とある種の炭素環式モノイソシアネートとから誘導されるある種の末端化ポリカルボジイミドが、従来既知で記載のある対応ポリカルボジイミドが保有していない特別に価値のある性質をもつことを発見したのである。

本発明は次式



を有する末端化ポリカルボジイミドを含み、式中、

nは6乃至20の平均値をもつ整数であり、Rはシクロヘキシルと



とから成る群から選ばれ、Xは低級アルキル、低級アルコオキシ、及びハロゲンから成る群から選ばれ、Yは0乃至2の整数である。

用語「低級アルキル」はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、及びそれらの異性体のような炭素原子数1乃至6個のアルキルを意味する。用語「低級アルコオキシ」はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、及びそれらの異性体のような炭素原子数1乃至6個のアルコオキシを意味する。

用語「ハロゲン」は塩素、臭素、弗素、及び沃素を含む。

式(I)を有する末端化ポリカルボジイミドはすぐれた構造的強度性質を保有し、圧縮成型法、押出法などによつて各種の物品の成型加工を可能とするのに十分低いガラス転移温度をもち、かつすぐ

れた熱安定性をもつのでその構造的強度性質は加工に必要な熱に曝すことによる悪影響を受けない。事実、式(1)のポリカルボジイミドの構造的強度性質は純粋、すなわち約150℃乃至約250℃の範囲の温度での長時間加熱によつて増強される。

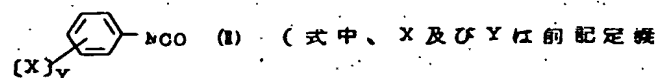
従つて、本発明のポリカルボジイミド(1)はブッシング、シール面、各種電気的構成要素用絶縁体、ヤアー、研削用物品などのような機械部品の製作に有用である。

本発明の末端化ポリカルボジイミド(1)はこの一般的種類のポリマーに対して当業に於て既知の方法によつてつくられる。例えば、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)は約20℃乃至約150℃の範囲の温度に於てカルボジイミド形成触媒の存在下で所望重合度がおこるまで加熱される。重合度は発生する二酸化炭素量を測定することによつて容易に測定することができ、1モルの二酸化炭素はカルボジイミド各モル当量の形成に際して発生する。発生二酸化炭素の量が所要

量には、所望ポリマーは一般的には反応混合物を室温(約20℃)へ冷却する際に微細粉末として析出する。ポリマー(1)の分子量が大きいほど、すなわち α の値が大きいほど、ポリマーが最終反応混合物から一層容易に沈澱する。反応生成物からのポリマーの分離は、必要ならば、ポリマーが不溶であるヘキサン、ヘプタン、リグロイン、メタノールなどのような溶剤の添加によつて容易とすることができる。これら溶剤の反応混合物への添加は反応が完了した後に行うことができ、あるいはまた、問題とする溶剤が少割合、すなわち容積で50%以下で初期反応混合物中に混入することもできる。

上述の方法の別の具体化に於ては、ポリカルボジイミド(1)が不溶であるジメチルアセトアミド、 γ -メチルピロリドン、シクロヘキサノン、などのような有機極性溶剤を使用することができる。このような場合に於て、溶剤はポリカルボジイミド(1)が不溶である上記例示のような溶剤を添加することによつて最終反応混合物から回収すること

致のカルボジイミド結合の形成に相当するときに、適切な炭素環式モノイソシアネート、すなわち、シクロヘキシルイソシアネートあるいは式



のイソシアネート、が十分な量で反応混合物(カルボジイミド形成触媒をまだ含んでいる)へ添加されて、ポリカルボジイミドの末端イソシアネート基と縮合してカルボジイミド結合を形成し、それによつてポリマーに末端基を付与する。

有利には、上述の反応は不活性有機溶剤、すなわち、反応混合物の他成分の何れとも反応せず、あるいは反応の所望の過程を妨害しない溶剤、の存在下で実施される。出発物質が可溶であるがポリマーは析出する不活性溶剤の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン、クロロホルム、塩化メチレン、 o -ジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン、などである。

上記工程の実施に於てこれら溶剤を使用すると

ができる。

本発明のポリカルボジイミド(1)をつくる別の好ましい方法に於ては、炭素環式モノイソシアネート(1)は4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の重合が所望程度に進行したのちに添加されるよりはむしろ、初期反応混合物の中に入れられる。

この好ましい操作方法に於て、所望重合度はモノイソシアネートすなわちシクロヘキシルイソシアネートあるいはイソシアネート(1)と4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)とを適切な比で用いることによつて達成される。例えば、 α の値が4であるポリカルボジイミド(1)を得るためには、モノイソシアネート1当量あたり4当量の割合のジイソシアネート、すなわち、モノイソシアネート1モル当り3モルのジイソシアネートを用いることが必要である。

上述の方法によつて得られるポリカルボジイミド(1)は種々の分子量(すなわち各種の値の α)をもつ末端化ポリカルボジイミドの不規則混合物で

あり、そして式(1)は生成物が全部の分子が同じ鎖長と分子量をもつ均質生成物であることを示すよりはむしろ、生成物の平均組成を示すことは、当業熟練者によつて認められるであろう。所欲ならば、上述の方法によつて得られる生成物(1)は分別沈澱、ゲルパーミエーションクロマトグラフィなどによつて各種分子量の组分に分離することができる。しかし一般的に言えば、ポリカルボジイミド(1)は、反応混合物から単離されその中の各種分子量成分を分離するよう工夫された精製または処理をさらに行なうことのない形態で、圧縮成型法、押出し成型法などによつて加工することができる。

ポリカルボジイミド(1)の製造に於て用いられる炭素鎖式モノイソシアネート(II)の例はフェニルイソシアネート、*o*-トリルイソシアネート、2,5-ジエチルフェニルイソシアネート、*p*-ヘキシルフェニルイソシアネート、*p*-メトキシフェニルイソシアネート、*m*-メトキシフェニルイソシアネート、2,5-ジメトキシフェニルイソシアネート、3-アトキシフェニルイソシアネート、

1-オキサイド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン1-オキサイド、及び上述化合物全部に対応する異性体3-ホスホレン系、である。

ポリカルボジイミド(1)の製造に用いられるカルボジイミド形成触媒の量は4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)1モル当り約0.003乃至約0.03モルの範囲内にあるが、選択される特定の触媒の活性に応じて、これより多い量または少ない量も用いることができる。

式(1)をもつ本発明のポリカルボジイミドは、すぐれた構造的強度性質、各種方法による成型を可能とするのに十分低いガラス転移温度(150℃程度)、並びに比較的高い温度(約250~300℃に至る)への膨脹に対する劣化抵抗性、を特徴とする無定形固体である。本発明のポリカルボジイミドは4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)から誘導されるイソシアネート末端ポリカルボジイミドとは、成型が極めて困難なイソシアネート末端ポリカルボジイミドと対照的にその成型の容易さによつて区別される。又、本発

4-ヘキシルオキシフェニルイソシアネート、4-ブロモフェニルイソシアネート、4-クロロフェニルイソシアネート、などである。

本発明のポリカルボジイミド(1)の製造に用いられるカルボジイミド形成触媒は有機イソシアネートをカルボジイミドへ転化するために当業に於て慣習的に用いられる触媒の何れであつてよい。例えば、米国特許第3,723,364号の第4欄15行から第5欄70行に示されるカルボジイミド形成触媒の何れを用いることもできる。特に有用な種類のカルボジイミド形成触媒は米国特許第2,663,737; 2,663,738; 及び

2,853,473号に記載されるホスホレン-1-オキサイド類及びホスホレン-1-サルファイド類である。この種類に属する代表的化合物は1-フェニル-2-ホスホレン1-オキサイド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン1-オキサイド、1-フェニル-2-ホスホレン1-サルファイド、1-エチル-2-ホスホレン1-オキサイド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレ

明のポリカルボジイミドがずつと分子量の大きいイソシアネート系ポリカルボジイミドよりも、すぐれていないとしても同等の良好な構造的強度性質をもつことを見出すことは特に有用である。

本発明のポリカルボジイミド(1)はまた米国特許第2,941,983号に示されるもののような対応するウレタン末端ポリカルボジイミドとは、その著しく大きい熱安定性によつて区別される。この発見は、成型条件下で熱劣化を受けるウレタン末端ポリカルボジイミドと比べて、著しい性質劣化もなく押出し成型などの方法によつて昇温でポリカルボジイミド(1)が成型されることを可能とする。これらの差異は以下の具体的実施例に於て示される比較データによつて例示される。

ポリカルボジイミド(1)のすぐれた物理的性質、成型の容易さ並びに熱安定性は広範な種類の物品の製作に有用なものである。例えば、ベアリング、ナッシング、各種シール、電気的構成要素に対する絶縁材、研削用研削材の粘着剤、プレーキライニング、などのような用途に成型できる。

ポリカルボジイミド(I)は上述の応用に於て増進的強度性質を均強するために既知の増強用充填剤の何れかを混入することができる。充填剤の量は全組成物の重量で約5%乃至約60%で変えることができる。このような増強用充填剤はカーボンブラック；石び；天然粘土；シリカ；アスベスト；アルミニウム、銅などのような粉末金属；研削材（研削輪をつくるための）；及びガラス繊維；アスベスト繊維；ナイロン、ポリエステルなどのような合成物質の押出しまたは紡糸によつてつくられる繊維；剛素、炭素、黒鉛、ベリリウムなどのような鉱物；からつくられる繊維が含まれる。このような繊維質材料は短片、あるいは切断形、あるいはウェブの形態で用いることができ、ウェブは繊維の不織で不規則の組合せであるかあるいは繊維自体の固有強度をもつ増進化集合体の何れかである。

充填剤は有利には、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、などのような溶剤の中の適当なポリカルボジイミド(I)の溶液と充填剤を混

合し、その後、混合物から溶剤を除去し、その残留物を成型することによつて、本発明のポリカルボジイミドの中に混入される。この技法は積層体の製造にも応用できる。例えば、ガラス繊維のような織られた繊維状増強材のシートがポリカルボジイミド(I)の溶剤溶液で含浸され、溶剤が昇温下及び（または）所望ならば減圧下での蒸発によつて含浸シートから除去される。含浸織物の2層以上が次に適当な型の中で重ね合わせた状態に形成され、所望積層体をつくり出すために熱と圧力へ曝露される。150℃乃至250℃の程度の温度及び100 psi乃至5000 psiの程度の圧力が成型操作に於て有利に用いられる。

以下の実施例は本発明の方法と用途を記述するものであり、本発明実施について発明者らにより考えられた改良の方法を示すものであるが、制約を意図するものではない。

実施例 1

乾燥ベンゼン1050 ccと乾燥ヘキサン200 ccとの混合物の中の4,4'-メチレンビス(フ

エニルイソシアネート)37.5g(3当量)の溶液が70℃へ加熱され、合計で35.7g(0.3当量)のフェニルイソシアネートが添加される間、その温度で維持された。この混合物は溶液が均質になるまで70℃で数分間攪拌維持され、次に1.8gの1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキサイドを含むベンゼン溶液6 ccが添加された。二酸化炭素の発生はほとんど直ちに始つた。反応混合物を70℃で合計3時間攪拌維持した後、二酸化炭素の理論量が捕集された。生成混合物は同じ温度(70℃)で16時間放置され、次に1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキサイド触媒を不活性化するために3 ccのトリルイソシアネートが添加された。生成混合物は室温(約20℃)へ冷却され、分離する固体が濾過によつて分離された。母液は過剰ヘキサン中に注入され、さらに分離した固体は濾過によつて分離された。合わせた沈降物は空気中で一夜乾燥され、次に80℃で真空中で4時間乾燥されて、 $\eta_{sp}/c = 1.0$ の平均値をもつ式(I)の末端化ポリカルボジイミド294.8g(収

率89%)が粉末の形で得られた。この粉末はデュボンの950サーマルアナライザーで100℃/分で空気中で走査するとき、250℃で0.7%、300℃で1.7%の重量減を示した。

この粉末の試料は加熱された圧盤を備えたワバッシュ(Wabash)の30トン水圧プレスを用いて圧縮成型された。用いられた型はASTM 5" x 1/2" パーモールドであつた。ポリマー粉末8乃至9gの装填が用いられた。台盤は220-250℃へ予熱され、ポリマー粉末を含む閉塞された型が台盤上に置かれた。台盤は僅かの圧力へ閉じられた。型の温度が180-200℃に達したとき、約1000 psiの圧力が型へ適用された。加熱は次に止められ、型は圧力下で室温へ冷却された。成型生成物は次の性質をもつことが見出された：

抗張力、 psi	9780
抗張モジュラス、 psi	244,500
伸び、 %	7
(1) ガラス転移温度、 °C	208
264 psi に於ける熱変形温度 (ASTM D-648)	
焼鈍前:	159, 162°C
150°C、16時間焼鈍後:	202, 210°C

- (1) 変形されたゲーマン トーション スタイ
フネス テスターで ASTM D-1053
- 58 T を用いて導かれたモジュラス温度の
プロットから決定される。

ス台盤上かけられ、その間プレスの温度は
200°C へ上げられる。この温度に到達したとき、
台盤上の僅か圧力はしばらくゆるめられ次いで
500 psi へ増加された。加熱は中止されプレス
温度が100°C へ降下してしまふまで圧力が維持
された。積層体はプレスから取出され、次の性質
をもっていることがわかった:

曲げ強度: psi	
70°F に於て	49,480
400°F	57,800
450°F	2,080
曲げモジュラス: psi	
70°F に於て	2.52×10^6
400°F	2.26×10^6
450°F	0.174×10^6

実施例 3

実施例 1 に記載の方法を用い、ただしフェニル
イソシアネートの量を 17.9 g へ減らして、 η が
2.0 の平均値をもつ式 (I) の末端化ポリカルボジ

実施例 2

積層体は次のようにしてつくられた。

ポリカルボジイミド ポリマー (実施例 1 に記
載の通りにつくられる) を重量で 25% 含む N-
メチルピロリドン中の溶液が、40 g の粉末状ポ
リマーを少しづつ 120 g の乾燥 N-メチルピロ
リドンへ攪拌しながら添加することによつてつく
られた。僅かに濁りのあるこのようにして得られ
た溶液は清澄化するために 40 乃至 50°C へ加熱
された。このようにして得られた溶液は織物用塗
布器を用いてガラス繊維布片 (E-タイプ: 5'4"
× 12': 1581 織り、A-1100 仕上げ) を
塗布するために用いられた。N-メチルピロリド
ンは加熱によつて蒸発され、塗布された織物は 6"
× 6" 平方に切られた。8 枚の四角片は次々に重ね
られ、テフロンを塗布された剥離 (release) 布
の間に積まれた。できた積層物はワバシユの 30
トン水圧プレスの加熱台盤 (150°C) の間に置
かれ、テフロン塗布の剥離紙は数層のガラス布に
よつて台盤と隔てられている。僅かな圧力がプレ

イミドが得られた。ポリマー収量は 511.5 g
(収率 95.8%) であった。このポリマーの性質
は実施例 1 に記載の棒と同じに成型した後、於て、
次の通りであることがわかった:

抗張強度、 psi	9723
抗張モジュラス、 psi	204,500
伸び、 %	6.3
(1) ガラス転移温度、 °C	212

(1) 実施例 1 参照

実施例 4

本実施例は、本発明のポリカルボジイミドより
重合度の小さいポリカルボジイミドと大きいポリ
カルボジイミドで、その他は本発明のものに対応
する二つのポリカルボジイミドを、比較のために
示している。

(a) 無水乾燥キシレン 500 ml 中の 4, 4'-メ
チレンビス (フェニルイソシアネート) 43.7 g
(0.35 当量) の溶液が室温下で 120°C へ加熱
され、8.15 g (0.068 当量) のフェニルイソ

シアネートが添加された。生成混合物は120℃で攪拌されその間0.1当量の3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキサイドが添加され、生成混合物は二酸化炭素の発生が止まるまで同じ温度でほぼ4時間攪拌された。できた生成物は室温(約20℃)へ冷却され、分離した固体(溜分A)(1.03g)は伊通によつて単離された。伊通は過剰のヘキサンの中に注入され、分離した固体(溜分B)(2.2g)は伊通によつて単離された。このようにして単離された固体の全収率は理論値の68%にすぎず、生成物の残余は溶剤可溶である。単離生成物は式(1)に相対するポリカルボジイミドであるが、 $n=5.1$ の平均値をもっている。溜分Bは182℃のガラス転移温度をもち、すなわち、実施例1及び3のポリカルボジイミドよりも著しく低い。

上記実験は、キシレンがクロロホルムで溶剤として置き換えられたことを除いて繰返された。反応生成物は蒸発乾燥されて約50℃の軟化点をもつ固体が理論収率の99%で得られ、この温度は

と見出されたが、本発明のポリカルボジイミドと異なり、このポリカルボジイミドはガラス転移温度以上の温度で加工可能な状態にはなく、この温度に於て増大したかたさと貧弱な流動性を示していた。本発明のポリカルボジイミドと対照的に、上述の通りつくられたポリカルボジイミドは押出し成型することができなかつた。

実施例5

(a) 実施例1に記載のようにつくられたものとすべての点について対応し、末端基がウレタンであることだけが異なるポリカルボジイミドが次の通りにつくられた。

乾燥ベンゼン17.5g中の4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)5.0g(0.4当量)の混合物が50℃へ加熱され、0.2gの3-メチル-1-エチル-2-ホスホレン-1-オキサイドが攪拌しながら添加された。生成混合物は50℃で攪拌維持され発生二酸化炭素量が測定された。3時間後に於て、二酸化炭素の理論量の86.2%が捕集された。

成型目的には小さい値である。

(b) 上記(a)の部に於て示された手順が、5.0g(0.4当量)の4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1g(0.0084当量)のフェニルイソシアネート、及び0.2当量の1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキサイドを用いて繰返された(溶剤としてキシレンを使用)。ポリカルボジイミドは約5時間の加熱後、反応混合物から分離し始めた。反応混合物はそこで室温(約20℃)へ冷却され、分離した固体は伊通によつて単離され100-110℃の真空浴中で数時間乾燥された。このようにして得られた生成物は式(1)に対応するポリカルボジイミドであるが、 $n=47.6$ の平均値をもっている。デュボンの950サーマルアナライザーによる空気中150/分に於ける重量熱分析では250℃で0.2%の重量減、500℃で0.6%の重量減を示した。

上記で調製されたポリカルボジイミドは200℃、2500 psiで圧縮成型できるがより低温ではできなかつた。ガラス転移温度は210℃であるこ

この時点で9.2g(0.2当量)のエタノールが添加され、混合物は50℃で20分間攪拌された。CO₂がさらに捕集された。合計量は理論の87.3%に達した。これは平均値あたりほぼ7.8単位のカルボジイミドに相当する($n=7.8$)。混合物は室温へ冷却され一夜放置された。生成溶液は次に過剰のヘキサン中に攪拌しながら注入された。分離した固体は伊通によつて単離され50℃の真空浴中で乾燥され、最後に85℃の空気浴中で乾燥された。生成粉末は分子あたり約7.8個のカルボジイミド基をもつウレタン末端ポリカルボジイミドであつた。この粉末の試料はデュボンの950サーマルアナライザーにより100/分で空気中で走査するとき、250℃で2.2%、500℃で5.2%の重量減を示した。

この粉末試料は実施例1に記載の技法を用いて成型された。成型片は実施例1と同じに試験されたとき $T_g=164$ ℃をもっていた。この試片は試験中、200-220℃で激しく発泡した。別の試料を真空浴中で150℃で焼鈍する試みがな

れたとき、試料は発泡し、試験用には役立たなくなつた。それ故、これは焼鈍することができなかつた。

(b) 比較のために、第二のウレタン末端ポリカルボジイミドがつくられたが、この場合には、ポリマーに末端基を付与するために用いられるエタノールは、本発明のポリカルボジイミド製造のために実施例1に示される手順と同じ方法で初期反応混合物へ添加された。

無水ベンゼン 175 g の中の 4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート) 50 g (0.4 当量) の溶液へ 18.4 g (0.0 当量) の無水エタノールが添加された。温度は攪拌しながら 50 °C へ上げられ、3 ml の無水ベンゼン中の 0.51 g の 3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキサイドが添加された。生成混合物は二酸化炭素発生が止むまでほぼ 4 時間の間、50 °C で攪拌しながら保たれた。このようにして得られた生成物は室温へ冷却され、過剰のヘキサンの中に注入された。生成沈殿物は濾過によつて分離され、空

ビス(フェニルイソシアネート) 50 g (0.4 当量) の溶液が加熱され、5.5 g (0.026 当量) の 0-トリルイソシアネートが攪拌しながら添加され、次いで 0.15 g の 3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキサイドが添加された。混合物は二酸化炭素発生が止むまで約 5 時間の間上述温度で攪拌しながら保たれた。できた生成物は室温へ冷却され、次いで 1000 ml のヘキサン中に注入された。ポリカルボジイミドが粘着性固体として分離し、これは凝集した。この凝集物質はブレンダー中でちぎられ、200 ml のヘキサンで洗滌され、再度ちぎられ、真空浴中 80 乃至 110 °C で乾燥された。このようにして 40.6 g (理論量の 9.2 %) の所望のポリカルボジイミドが得られた。この物質はデュボンの 950 サーマルアナライザーにより空気中で 15 °C/分 で走査するとき、250 °C で 0.2 %, 300 °C で 0.6 % の重量減があつた。

ポリカルボジイミドの試料は実施例1に記載と同じく成型された。成型試片は真空中 150 °C で

真空中で乾燥され、最後に真空中で 90 °C で約 12 時間乾燥された。かくして 41.4 g (理論の 9.4 %) のウレタン末端ポリカルボジイミドが得られた。この生成物はデュボンの 950 サーマルアナライザーで 10 °C/分 で空気中で走査するとき、250 °C で 3 %, 300 °C で 6.2 % の重量減を示した。

粉末試料は実施例1に記載と同じく成型された。成型片はこれを焼鈍するために真空浴中に 150 °C で一夜置かれた。このようにして得られた成型試片は内部に多数の小泡を示した。泡は構造的強度性質の如何なる試験をも無意味とするのに十分な数であつた。同一試片は次に空気浴中で 200 °C で短時間置かれた。激しい発泡があり、試片は球形へふくれた。

実施例 6

$R = 0$ -トリルで n が 1.5 の平均値をもつ式

(1) の本発明のポリカルボジイミドが次のようにしてつくられた：

200 ml の無水ベンゼン中の 4, 4'-メチレン

24 時間焼鈍されたが発泡の徴候は見えなかつた。抗張強度 (4 試片の平均) は 10,930 psi であつた。このポリカルボジイミドのガラス転移温度は 218 °C であつた。

実施例 7

実施例6に示されたのと同じ手順を用いるが、0-トリルイソシアネートを 3.87 g (0.026 当量) の p -メトキシフェニルイソシアネートで置き換えて、 $R = p$ -メトキシフェニルで n が 1.5 の平均値をもつ式 (1) のポリカルボジイミド 43.8 g (理論の 9.8 %) が得られた。この物質はデュボンの 950 サーマルアナライザーで空気中 15 °C/分 で走査するとき、250 °C で重量減なく、300 °C で 1.2 % の重量減を示した。

このポリカルボジイミドの試料は実施例1に記載と同じに成型され、11,250 psi の抗張強度 (4 つの平均) をもつことが見出された。この試片は 24 時間、160 °C で焼鈍の後に於て平均抗張強度は 11,150 psi であつた。

実施例 8

実施例 6 に示されたのと同じ方法を用いるが、
 O-トリルイソシアネートを 5.95g (0.026
 当量) の 2,6-ジエチルフェニルイソシアネー
 トで置き換えて、 $R = 2,6$ -ジエチルフェニル
 であり α が 15 の平均値をもつ式 (1) のポリカル
 ボジイミド 4.25g (理論の 95%) が得られた。
 この物質はデュボンの 950 サーマル アナライ
 ザーにより空気中で 15℃/分で走査するとき、
 25℃で重量減なく、300℃で 0.2% の重量増
 加を示した。この物質のガラス転移温度は 211℃
 であった。

代理人 浅 村 略
 外 3 名

6. 添付書類の目録

(1) 図 書 財 本	1 通	(2) 委任状及其の訳文	各 1 通
(3) 明 証 書	1 通	(4) 優先権証明書及其の訳文	1 通
(5) 特 許 証 書	1 通	(6) 特 許 証 書	1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 アメリカ合衆国コネチカット州ノースフォード、
 マルトビー レーン / 2

氏 名 ウィリアム、ジョセフ、フアーリゼイ、
 ジュニア

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号
 新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
 電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
 氏 名 (7204) 弁理士 浅 村 肇
 居 所 同
 氏 名 (6926) 弁理士 寺 崎 孝 一
 居 所 同
 氏 名 (6772) 弁理士 西 立 人

